

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/056566 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 9/48, 17/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/053388

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Dezember 2004 (10.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02134/03 12. Dezember 2003 (12.12.2003) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SOLVIAS AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 191, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFALTZ, Andreas [CH/CH]; Im Klosteracker 11, CH-4102 Binningen (CH). LOTZ, Matthias [DE/CH]; Steinbühlallee 117, CH-4054 Basel (CH). SCHÖNLEBER, Marc [DE/CH]; Delsbergerallee 45, CH-4053 Basel (CH). PUGIN, Benoît [CH/CH]; Wasserhausweg 16, CH-4142 Münchenstein (CH). KESSELGRUBER, Martin [AT/CH]; Redingstrasse 15, CH-4052 Basel (CH). THOMMEN, Marc [CH/CH]; Oberdorfstrasse 77, CH-4412 Nuglar (CH).

(74) Anwalt: MAUÉ, Paul Georg; Solvias AG, Patents, WKL-402.3.04, Klybeckstrasse 191, CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

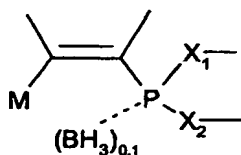
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORTHOMETALATED AND ORTHOSUBSTITUTED AROMATIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORTHOMETALLIERTEN UND ORTHOSUBSTITUIERTEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to compounds having a structural element of formula (I) in an aromatic hydrocarbon ring, wherein: M represents -Li, -MgX<sub>3</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl)<sub>3</sub>Sn-, -ZnX<sub>3</sub> or -B(O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>; X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub>, independent of one another, represent O or N, and C-bound hydrocarbon radicals or heterohydrocarbon radicals are bound to the free bonds of the O and N atoms; group -C=C-, together with C atoms, forms a hydrocarbon aromatic compound and represents X<sub>3</sub> Cl, Br or I. The inventive compounds are easily obtained by directly substituting the hydrogen in the ortho position to the P atom

with metalation reagents. The metal atoms can then be substituted by a reactive electrophilic compound. The group -P(X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)-(BH<sub>3</sub>)<sub>0,1</sub> can then be converted into a secondary phosphine group. The inventive method enables the production of monophosphines and diphosphines even on a large scale, which are valuable ligands for metal complexes serving as catalysts for, e.g. enantioselective hydrogenations.

(57) Zusammenfassung: Verbindungen mit einem Strukturelement der Formel (I) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffring, worin M für -Li, -MgX<sub>3</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl)<sub>3</sub>Sn-, -ZnX<sub>3</sub> oder -B(O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> steht, X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander O oder N bedeuten, und an die freien Bindungen der O- und N-Atome C-gebundene Kohlenwasserstoff- oder Heterokohlenwasserstoffreste gebunden sind, die Gruppe -C=C- zusammen mit C-Atomen einen Kohlenwasserstoffaromaten bildet, und X<sub>3</sub> Cl, Br oder I darstellt, werden in einfacher Weise durch direkte Substitution des Wasserstoffs in Orthostellung zum P-Atom mit Metallierungsreagenzien erhalten. Die Metallatome können dann durch reaktive elektrophile Verbindung substituiert werden. Die Gruppe -P(X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)-(BH<sub>3</sub>)<sub>0,1</sub> kann dann in eine Sekundärphosphingruppe umgewandelt werden. Mit dem Verfahren können auch im grösseren Massstab Mono- und Diphosphine hergestellt werden, die wertvolle Liganden für Metallkomplexe als Katalysatoren für zum Beispiel enantioselective Hydrierungen sind.

WO 2005/056566 A3



**(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen**

**Recherchenberichts:**

1. Dezember 2005

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*